

⑤①

Int. Cl. 2:

G 03 F 7-00

①⑨

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

G 03 C 1-68

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 44 680 A1

①①

Offenlegungsschrift 23 44 680

②①

Aktenzeichen:

P 23 44 680.2

②②

Anmeldetag:

5. 9. 73

④③

Offenlegungstag:

20. 3. 75

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Photopolymerisierbare Mischung und deren Verwendung zur Herstellung von Relief-Druckplatten

⑦①

Anmelder:

Vollmert, Bruno, Prof.Dr., 7500 Karlsruhe

⑦②

Erfinder:

Vollmert, Bruno, Prof. Dr., 7500 Karlsruhe; Grochal, Petr. Dr., 7503 Neureut

DT 23 44 680 A1

2344680

Patentanwalt
Dr. Michael Hann
63 Gießen
Ludwigstraße 67

HvK / D (568)
3. September 1973

Professor Dr. Bruno Vollmert, Karlsruhe

PHOTOPOLYMERISIERBARE MISCHUNG UND DEREN VERWENDUNG
ZUR HERSTELLUNG VON RELIEF-DRUCKPLATTEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Mischung zur Herstellung von Relief-Druckplatten und deren Verwendung zur Herstellung von Relief-Druckplatten.

Es ist bekannt, Druckplatten durch Photopolymerisation von Mischungen aus Polymeren und mehrfach ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren herzustellen.

Filme aus solchen Mischungen werden beim Bestrahlen mit UV-Licht durch vernetzende Photopolymerisation unlöslich, so daß man, wenn man einen Film durch ein Negativ belichtet, die unbelichteten Teile mit Lösungsmitteln auswaschen kann, wogegen die belichteten Teil infolge ihrer Unlöslichkeit unverändert zurück bleiben. Zur Beschleunigung der Polymerisation bei UV-Licht enthalten diese Mischungen in der Regel Sensibilisatoren. Zugleich enthalten sie aber meist auch Inhibitoren, die eine unerwünschte, vorzeitige Polymerisation bei der Herstellung und Lagerung der Mischungen verhindern.

509812/0492

Es sind schon zahlreiche Polymere und Copolymere für die Herstellung derartiger Mischungen vorgeschlagen worden, wie z.B. Cellulosederivate, Polyamide, ungesättigte Polyester, Vinylchloridcopolymere, Polyäthylenoxid, Epoxidharze und dergleichen. Die Verwendung solcher Mischungen zur Herstellung von Relief-Druckplatten und der Einsatz der Druckplatten selbst erfordern hinsichtlich der Polymeren bestimmte Eigenschaften, deren Gesamtheit die Brauchbarkeit eines Polymeren bestimmen.

Um geeignet zu sein, müssen die Polymeren folgende Anforderungen erfüllen:
Sie sollen mit mehrfach ungesättigten Verbindungen möglichst homogene Lösungen oder Mischungen ergeben. Aus diesen Lösungen oder Mischungen müssen sich, z.B. durch Gießen, leicht Folien herstellen lassen. Diese Folien dürfen nicht klebrig sein und sollen eine gute mechanische Festigkeit haben. In Lösungsmitteln sollen die Folien löslich sein, damit die unbelichteten und unvernetzten Teile ausgewaschen werden können. Bei der Photopolymerisation sollen sie möglichst homogen vernetzte feste Filme liefern. Letztere müssen sich mit Metallen verkleben lassen. Außerdem sollen sie abriebfest und zäh sein; in Druckfarben sollen sie möglichst nicht quellen, sich jedoch mit letzteren gut benetzen lassen.

Die unbelichteten Teile der Photoreliefplatten werden mit organischen Lösungsmitteln ausgewaschen, und es ist nachteilig, daß diese Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton oder Methanol, leicht brennbar sind; außerdem sind ihre Dämpfe meist giftig. Von Nachteil ist auch, daß die Waschlösungen durch einen Destillationsprozeß aufgearbeitet werden müssen.

Es wäre daher wünschenswert, Relief-Druckplatten zu haben, deren unbelichtete Stellen sich mit Wasser oder schwach alkalischem Wasser auswaschen lassen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe in Verbindung mit den vorher genannten Eigenschaften von der erfindungsgemäßen Mischung und dem Verfahren nach der Erfindung gelöst wird.

Diese photopolymerisierbare Mischung aus einem Copolymeren, einem mehrfach ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls Polymerisations-Inhibitoren und -Sensibilisatoren zur Herstellung von Relief-Druckplatten enthält,

- a) 50 bis 80 Teile eines Copolymeren aus 25 bis 60 Gew. % einer copolymerisierbaren ungesättigten Carbonsäure oder deren Anhydrid, 15 bis 50 Gew. % Acrylnitril und /oder Vinylchlorid und 5 bis 60 Gew. % einer oder mehrerer weiterer Monovinylverbindungen in polymerisierter Form und
- b) 20 bis 50 Teile eines vernetzenden, mehr als eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthaltenden Monomeren.

Die erfindungsgemäße Komponente a) kann durch radikalische Copolymerisation nach den üblichen Verfahren, z.B. durch Lösungs- oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Lösungspolymerisation ist hier besonders zweckmäßig, weil man dabei das Copolymer gleich in einer Form erhält, in der es auf einfache Weise mit der Komponente b) gemischt und zur

Herstellung von Folien verwendet werden kann.

Bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren sind Mono- und Dicarbonsäuren mit weniger als 12 C-Atomen, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure sowie Ester bzw. Amide dieser Säuren mit Hydroxycarbonsäuren bzw. Aminocarbonsäuren. Weitere Monovinylverbindungen sind z.B. Styrol, Acrylester, Methacrylsäureester, Butadien, Acrylamid, Vinylpyrrolidon. Sie werden in Mengen von 5 bis 60 Gew. % mitverwendet, um die Eigenschaften der Copolymeren von Fall zu Fall möglichst genau den anwendungstechnischen Erfordernissen anpassen zu können. So erreicht man z.B. durch Mitverwendung von Styrol eine größere Härte der Relief-Druckplatten nach der Belichtung, durch Mitverwendung von Acrylestern und /oder Butadien, dagegen eine höhere Flexibilität, die bis zur gummiartigen Konsistenz der Folien bzw. der belichteten Platten gehen kann. Auch die Löslichkeit läßt sich durch Mitverwendung der genannten Comonomeren in gewünschter Weise modifizieren. Die Löslichkeit stimmt man so ab, daß einerseits eine genügende Löslichkeit der unbelichteten Teile in verdünntem Alkali gewährleistet ist, andererseits die belichteten und somit vernetzten Teile möglichst wenig während des Auswaschprozesses quellen. Die Art und Menge der Anteile von weiteren Monomeren richten sich vor allem auch nach der Art der Komponente b). Man kann durch Modifizierung der Komponente a) mit weiteren Monovinylverbindungen - wie vorzugsweise Styrol oder Acrylestern - die Verträglichkeit mit der Komponente b) optimal einstellen. Schließlich kann die

Affinität der Druckplatten zu den beim Druck verwendeten Farben durch Mitverwendung weiterer Monomeren, wie z.B. Acrylamid, beeinflusst werden. Besonders bevorzugte weitere Monomere zur Modifizierung der Komponente a) sind Styrol und Acrylester, die auch in Mischung eingesetzt werden können. Unter den Acrylestern haben sich solche mit 1 bis 18 C-Atomen vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest für die Herstellung von vielseitig verwendbaren Druckplatten mit ausgeglichenen Eigenschaften bewährt. Bevorzugte Acrylester sind z.B. die Acrylester von Methanol, Äthanol, Propanol, n-Butanol, 2-Äthyl-hexanol sowie die Acrylester von Ätheralkoholen, z.B. Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoäthyläther und den höheren Homologen dieser Verbindungen und auch den höheren Äthoxylierungsprodukten von Äthanol, Methanol oder anderen Alkoholen. Bevorzugte Acrylester sind ferner die Monoacrylate von Glykolen, z.B. Äthylenglykolmonoacrylat, Butandiolmonoacrylat, sowie die Monoacrylester von Polyäthylenglykolen, z.B. von Diäthylenglykol, Triäthylenglykol und Tetraäthylenglykol. Die Acrylester werden zweckmäßig in Mengen von 5 bis 30 Gew. % vorzugsweise von 10 bis 20 Gew. % eingesetzt. Styrol kann in Mengen bis zu 0 bis 60 Gew. % vorzugsweise von 20 bis 30 Gew. % verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Komponente b), d.h. der Vernetzer, besteht aus Verbindungen, die mehr als eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten. Von solchen Verbindungen ist bekannt, daß sie bei der Polymerisation vernetzte Polymere liefern. Geeignete Verbindungen dieser Art sind z.B. Diacrylester und Dimethacrylester von Glykolen, z.B. von Äthylenglykol, Propylen-

glykol, Butandiol oder von Glykoläthern, wie z.B. Diäthylenglykol, Triäthylenglykol und Tetraäthylenglykol oder Acryl- oder Methacrylester von Glycerin oder Pentaerythrit; ferner Di- und Triallylverbindungen, wie z.B. Diallylfumarat, Triallylcyanurat oder Diallylester von Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebazinsäure; ferner Divinylbenzol sowie Acrylamide von Di- und Triaminen oder Acrylesteramide von Aminoalkoholen, wie z.B. Äthanolamin. Diese und analoge Verbindungen können einzeln oder im Gemisch miteinander mit der Komponente a) gemischt werden. Welche Verbindung oder welche Kombination von Verbindungen der Gruppe b) jeweils am besten geeignet ist, richtet sich nach der Zusammensetzung des Copolymerisats a) und ist jeweils leicht durch einfache Versuche feststellbar.

Eine bevorzugte Klasse der Verbindungen der vernetzenden Komponente b) ist die der Oligoglykolätherdiacrylate und -dimethacrylate, z.B. Tri- oder Tetraäthylenglykoldiacrylat bzw. -dimethacrylat, sowie Mischungen dieser Diacrylate mit anderen Divinyl- oder Diallylverbindungen.

Die Komponente b) kann neben den Divinylverbindungen auch untergeordnete Mengen, z.B. 5 bis 40 Gew% Monovinylverbindungen, enthalten. Bevorzugte Monovinylverbindungen sind solche mit geringer Flüchtigkeit und mit Copolymerisationsparametern (mit der gewählten Divinylverbindung) nahe bei 1, z.B. Acrylester von höheren Alkoholen und Ätheralkoholen mit 4 bis 12 C-Atomen.

509-1220432

BAD ORIGINAL

Im einzelnen läßt sich die Mischung der Komponenten a) und b) auf verschiedene Weise herstellen, z.B. indem man sie in einem Knetter, in einem Extruder oder auf einem Walzwerk direkt mischt, oder aber - und das ist die bevorzugte Form des Mischens - indem man eine Lösung des Copolymerisats a) in einem Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexanon oder Mischungen solcher Lösungsmittel, mit der mehrfach ungesättigten Verbindung b) oder Mischungen solcher Verbindungen mischt. Aus den so erhaltenen Lösungen können in bekannter Weise nach dem Gießverfahren durch Abdampfen oder Verdunsten des oder der Lösungsmittel homogene Folien erhalten werden, die nach Bestrahlung mit UV-Licht durch ein Negativ und Auswaschen der unbelichteten Teile mit wässrigen Alkalien (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3) Relief-Druckplatten ergeben.

Damit während des Mischungs- und Eindampfungsvorgangs keine vorzeitige, unkontrollierte Polymerisation stattfindet, werden der Mischung der Komponenten a) und b) in der Regel Inhibitoren zugesetzt. Derartige Inhibitoren sind z.B. Chinon, Hydrochinon, Anthrachinon, Benzthiazin, Methylenblau, Di-*t*-butyl-*p*-kresol. Sie werden bei den erfindungsgemäßen Mischungen bevorzugt in Mengen von 0,02 bis 5 Teilen auf 100 Teile der Mischung von a) und b) verwendet.

Damit andererseits bei Belichtung mit einer UV-reichen Lichtquelle eine möglichst rasche Polymerisation einsetzt, werden der photomerisierbaren Mischung in der Regel Sensibilisatoren, meist in Mengen von 0,1 bis 5 Teilen auf 100 Teile der Mischung aus a) und b), zugesetzt. Durch Zusatz von Sensibilisatoren wird die Photopolymerisation beschleunigt. Solche Verbindungen, die man seit langem kennt, sind z. B. Azoisobuttersäuredinitril, Benzoin und Benzoinäther, Anthrachinon und seine Derivate. Anthrachinon ist besonders geeignet, weil es eine normale Polymerisation zwar verhindert oder verzögert, die Photopolymerisation aber begünstigt; es ist also Inhibitor und Sensibilisator zugleich.

Zusätzlich zu den Sensibilisatoren können den erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Mischungen Farbstoffe zugesetzt werden, vorzugsweise solche, die beim Belichten Radikale bilden.

In den folgenden Beispielen werden einige erfindungsgemäße photopolymerisierbare Mischungen sowie deren Herstellung und Anwendung näher beschrieben.

Die Mengenangaben sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

70 Teile Acrylsäure, 30 Teile Acrylnitril, 40 Teile Styrol, 20 Teile Acrylsäuremethylester, 300 Teile Dimethylformamid und 0,5 Teile Azodiisobuttersäuredinitril werden unter Rühren, Rückflußkühlung und Sauerstoffausschluß bei 70°C copolymerisiert. Nach 7 Stunden wird die Polymerisation durch Abkühlen und Zugabe von 2 Teilen Anthrachinon und 1 Teil Di-tert.-butyl-p-kresol abgebrochen. Durch Eindampfen einer Probe der Polymerlösung im Vakuum ergibt sich ein Polymerrückstand von 26. Gew. %. Daraus

509812/0492

errechnet sich ein Umsatz von 75 % bezogen auf die eingesetzte Gesamt-Monomermenge.

Das lösungsmittelfreie Copolymere hat folgende Zusammensetzung:

32,0 Gew. % Acrylsäure, 24,9 Gew. % Acrylnitril,
29,7 Gew. % Styrol, 13,4 Gew. % Acrylsäuremethylester.

Aus der Polymer-Lösung werden bei 15 Torr das restliche Monomere und 60 Teile Dimethylformamid abdestilliert, so daß ein Rückstand von ca. 360 Teilen verbleibt. Anschließend werden 50 Teile Tetraäthylenglykoldimethacrylat zugegeben und homogen eingemischt. Je 24 Teile dieser Mischung werden auf einer ebenen, fettfreien 10 x 10 cm großen Aluminiumplatte, welche mit einer Epoxynarz-Härter-Mischung bestrichen und 25 Minuten bei 70°C vorbehandelt war, mit Hilfe einer Folienziehvorrichtung gleichmäßig ausgezogen. Die so beschichteten Aluminiumplatten werden 3 Stunden bei 50°C im dunklen Trockenschrank unter Überleiten eines schwachen Luftstroms getrocknet. Der Trockenschrank wird sodann unter langsam steigendes Vakuum gesetzt, derart, daß nach 3 Stunden ein Vakuum von 15 Torr erreicht ist. Danach werden die Platten noch eine weitere Stunde bei 50°C und 15 Torr getrocknet. So erhält man eine mit einer ca. 1 mm starken photopolymerisierbaren Schicht überzogene Aluminiumplatte. Die Schicht ist im unbelichteten Zustand in n/10 Na₂CO₃-Lösung löslich, wird aber durch kurzes Belichten mit UV-Licht so unlöslich, daß sie von n/10 Na₂CO₃-Lösung während des Auswaschprozesses der unbelichteten Teile nicht angegriffen wird.

Beispiel 2

120 Teile Acrylsäure, 60 Teile Acrylnitril, 60 Teile Styrol, 30 Teile Acrylsäuremethylester, 400 Teile Dimethylformamid und 0,8 Teile Azodiisobuttersäurenitril werden auf gleiche

Weise wie in Beispiel 1 beschrieben copolymerisiert. Nach 5 Stunden wird die Polymerisation durch Abkühlen und Zugabe von 3,17 Teilen Anthrachinon und 1,6 Teilen Di-tert.-butyl-p-kresol abgebrochen. Durch Eindampfen einer Probe der Polymerlösung im Vakuum ergibt sich ein Polymerrückstand von 23 Gew. %. Daraus errechnet sich ein Umsatz von 70 % bezogen auf die eingesetzte Gesamt-Monomermenge.

Das lösungsmittelfreie Copolymere hat die folgende Zusammensetzung:

35,0 Gew. % Acrylsäure, 27,0 Gew. % Acrylnitril,
27,0 Gew. % Styrol, 11,0 Gew. % Acrylsäuremethylester.

Aus der Polymerlösung werden im Vakuum (15 Torr) ca. 100 Teile flüchtige Bestandteile abdestilliert, so daß ein Rückstand von ca. 570 Teilen verbleibt. Nach Zugabe von 80 Teilen Tetraäthylenglykoldimethacrylat erhält man eine Mischung, die nach Verdunstung des Lösungsmittels flexible Folien liefert, die sich, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Photodruckplatten mit hoher mechanischer Festigkeit verarbeiten lassen, deren nicht belichtete Anteile in 1/10 normaler Natronlauge löslich sind.

Beispiel 3

70 Teile Acrylsäure, 50 Teile Acrylnitril, 20 Teile Acrylsäuremethylester, 0,5 Teile Azodiisobuttersäuredinitril und 200 Teile Dimethylformamid werden auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, copolymerisiert. Nach 7 Stunden wird die Polymerisation durch Abkühlen und Zugabe von 1,3 Teilen Anthrachinon und 0,6 Teilen Di-tert.-butyl-p-kresol abgebrochen. Durch Eindampfen einer Probe der Polymerlösung im Vakuum ergibt sich ein Polymerrückstand von 23 Gew. %. Daraus errechnet sich ein Umsatz von 57 % bezogen auf die eingesetzte

509812/0492

Gesamt-Monomermenge.

Die Zusammensetzung der Trockensubstanz ist:

48,0 Gew. % Acrylsäure, 42,0 Gew. % Acrylnitril,
10,0 Gew. % Acrylsäuremethylester.

Nach Abdestillieren von 70 Teilen der Polymerlösung und Zugabe von 33 Teilen Tetraäthylenglykoldimethacrylat erhält man eine Mischung, die nach Verdunsten des Lösungsmittels flexible, nicht klebende Folien liefert, die sich wie im Beispiel 1 beschrieben, zu Photodruckplatten verarbeiten lassen. Die Folien sind im unbelichteten Zustand in n/10 Natronlauge löslich und werden nach Belichten mit UV-Licht unlöslich und nehmen eine zäh-harte Konsistenz an. Infolge ihres hohen Acrylnitrilgehaltes zeigen diese Druckplatten eine besonders hohe Resistenz gegen Druckfarben.

Beispiel 4

70 Teile Acrylsäure, 70 Teile Acrylnitril, 20 Teile Acrylsäuremethylester, 0,5 Teile Azodiisobuttersäuredinitril und 200 Teile Dimethylformamid werden auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise 7 Stunden lang copolymerisiert. Nach Abdestillieren von 40 Teilen flüssiger Bestandteile wird die Polymerisation durch Zusatz von 2 Teilen Anthrachinon und 0,9 Teilen Di-tert.-butyl-p-kresol abgebrochen. Der Polymerrückstand nach Eindampfen einer Probe ist 35 %. Der daraus berechnete Umsatz beträgt 78 %. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz ist:

38,0 Gew. % Acrylsäure, 46,0 Gew. % Acrylnitril,
16,0 Gew. % Acrylsäuremethylester.

509812/0492

Nach Zusatz von 50 Teilen Butandioldiacrylat erhält man eine Folie, die sich, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Photo-druckplatten verarbeiten läßt. Die Eigenschaften der Folie gleichen den in Beispiel 3 beschriebenen.

Die aus den Mischungen nach der Erfindung erhaltenen Relief-Druckplatten zeichnen sich durch eine hohe mechanische Festigkeit, eine gute Homogenität und eine gute Benetzbarkeit durch Druckfarben aus. Die Herauslösbarkeit ihrer unbelichteten Anteile durch verdünnte wässrige Alkalien ist mit einer wesentlichen Einsparung und Verringerung der Unfallgefahr verbunden.

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Mischung aus einem Copolymeren, einem mehrfach ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls Polymerisations-Inhibitoren und -Sensibilisatoren zur Herstellung von Relief-Druckplatten, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung
 - a) 50 bis 80 Teile eines Copolymeren aus 25 bis 60 Gew. % einer copolymerisierbaren ungesättigten Carbonsäure oder deren Anhydrid, 15 bis 50 Gew. % Acrylnitril und /oder Vinylchlorid und 5 bis 60 Gew. % einer oder mehrerer weiterer Monovinylverbindungen in polymerisierter Form
 - und
 - b) 20 bis 50 Teile eines vernetzenden, mehr als eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthaltenden Monomeren enthält.
2. Photopolymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere 35 bis 50 Gew. % einer aliphatischen Monoolefinmono- oder dicarbonsäure mit 3 bis 12 C-Atomen oder deren Anhydrid enthält.
3. Photopolymerisierbare Mischung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere 23 bis 46 Gew. % Acrylnitril enthält.

4. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere 10 bis 20 Gew. % Acrylester von gesättigten Alkoholen oder von Ätheralkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen enthält.
5. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere 20 bis 30 Gew. % Styrol enthält.
6. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere eine Mischung aus Acrylester und Styrol enthält.
7. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrfach ungesättigte, vernetzende Monomere ein Diacryl- und /oder -dimethacrylester eines Glykols ist.
8. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrfach ungesättigte, vernetzende Monomere ein Oligoglykolätherdiacrylat und /oder -dimethylacrylat ist.
9. Photopolymerisierbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrfach ungesättigte, vernetzende Monomere eine Mischung aus einem Oligoglykolätherdiacrylat mit anderen Divinyl- oder Diallylverbindungen ist.

10. Verwendung der photopolymerisierbaren Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Herstellung von Relief-Druckplatten unter Auswaschung der unbelichteten Teile mit wässrigen Alkalien.